

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/002628 A1

(51) 国際特許分類: C08G 18/67, 18/50,
C09D 175/04, G02B 1/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05713

(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 10 日 (10.06.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-195080 2001 年 6 月 27 日 (27.06.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番
1 2 号梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梶澤 誠

(HANA ZAWA, Makoto) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂
津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川
製作所内 Osaka (JP). 伊丹 康雄 (ITAMI, Yasuo) [JP/JP];
〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキ
ン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 青山 葆 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒
540-0001 大阪府 大阪市 中央区 城見 1 丁目 3 番 7 号
IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SURFACE-TREATING AGENT COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 表面処理剤組成物とその製法

(57) Abstract: A perfluoropolyether-containing composition which has an affinity for nonfluorinated substrates and can form on the surface thereof a film firmly adherent to the surface. It is a composition containing carbon-carbon double bonds which comprises (A) a triisocyanate obtained by trimerizing a diisocyanate and (B) a combination of at least two compounds having active hydrogen, the component (B) comprising (B-1) a perfluoropolyether having at least one active hydrogen atom and (B-2) a monomer having an active hydrogen atom and a carbon-carbon double bond.

(57) 要約:

非フッ素系基材に馴染み易く、表面で膜が形成でき固定化できるパーフルオロ
ポリエーテル含有組成物は、(A) ジイソシアネートを 3 量体化させたトリイソ
シアネート、および (B) 少なくとも 2 種の活性水素含有化合物の組み合わせ
からなる炭素-炭素二重結合含有組成物であって、

成分 (B) が、(B-1) 少なくとも 1 つの活性水素を有するパーフルオロポ
リエーテル、および (B-2) 活性水素と炭素-炭素二重結合を有するモノマ
ーを含んでなる。

WO 03/002628 A1

明 細 書

表面処理剤組成物とその製法

5 発明の分野

本発明は、炭素－炭素二重結合およびパーフルオロポリエーテル基を有する組成物およびその製法に関する。本発明の組成物は、付加重合性を有しており、表面処理剤として有用である。

10 関連技術

パーフルオロアルキル化合物、特にパーフルオロポリエーテル誘導体は、低表面エネルギーでありユニークな物性を持つために、基材の表面に塗布し表面改質に用いられるが、その低表面エネルギー故に非フッ素系材料とは馴染みにくく対象物の表面からはじかれ、膜にならないかまたは膜となっても表面に固定しにくい。パーフルオロポリエーテルは、表面保護に用いられるコーティング剤に添加してコーティングしようとしても、非フッ素系のコーティング剤とは分離しパーフルオロポリエーテルが均一に分散せず、海島構造を持った不均一な表面膜となり十分な表面特性がえられない、特に透明性を要する用途においては透明な均一膜が得られない為に使用できないなどの欠点を持つ。

20 基材の表面に固定するためにパーフルオロポリエーテル（PFPE）の末端をシラン化合物で修飾し、シラノール基と水酸基の反応を利用して固定化することが提案されているが、この場合シラノール基と水酸基の結合を利用するので、基材がガラス、シリコンや金属酸化物皮膜などに限定される。

25 種々の基材表面に剥がれにくい皮膜を形成するには、例えばアクリル系ハードコーティング剤のように、既存のアクリルモノマーを重合させて表面被膜を得る方法があり、アクリル系ハードコーティング剤と相溶しかつ共重合できるPFPE誘導体を得られれば、アクリル系ハードコーティング剤とPFPE誘導体とを組み合わせることにより種々の基材の表面改質剤がえられる。この方法は表面改質法として汎用性があり、皮膜の主成分として既存のアクリルモノマーを使用するた

め高価なPFPEの使用量を少なくすることができコスト的にも有利である。また、種々のモノマーを組み合わせることにより得られる重合膜の物性を変化させることができる。

特開平10-72568号公報（実施例5および10）は、末端に水酸基を持つPFPEのエチルイソシアネート・メタクリレート変性体を、ビスフェノールA-ジヒドロキシエチルアクリレートに添加し、共重合させ固定化することを開示している。PFPEは、1重量%までしか添加されていない。これはエチルイソシアネート・メタクリレート修飾したパーフルオロポリエーテルのメタクリル炭化水素基部分がフルオロアルキル基部分に比して小さく、単独物質は基材からはじかれ、また汎用性の非フッ素アクリレートモノマーや、炭化水素系溶媒に相溶性が乏しく、相溶化できるモノマーの種類が限られ各用途に調整された組成のコーティング剤に配合できない、又高濃度に添加しようとするれば硬化前溶液が相分離しやすく均一な皮膜が得られにくい、等の制限がある。光学的な用途に用いられる透明保護層に利用する場合、保護膜は薄くする必要があり、このときには比較的高濃度に添加しなければ表面改質効果は現れにくい。

Polymer 42 (2001) 2299-2305は、末端に水酸基を持つPFPEのエチルイソシアネート・メタクリレート変性体とメチルメタクリレートの共重合体を開示している。しかし、この共重合体はPFPEのエチルイソシアネート・メタクリレート変性体が炭化水素系溶媒に溶けないために全廃の対象となる1,1,2-トリクロロトリフルオロエタンや、高価なトリフルオロトルエンの様なフロン溶媒中で重合されており、非フッ素系媒体の中には共重合体の形でしかフィルム化できないのでフィルム物性に自由度が乏しい。共重合体をコーティングできる基材に制限がある。共重合体の形でしかコーティング剤に配合できないため、相溶化できるコーティング剤に制限があり強靱で均一な膜が得にくい。

特開2001-19736号公報は、パーフルオロポリエーテルセグメントを持つオリゴウレタンに架橋形成性官能基を修飾する目的で、活性水酸基を有する付加重合性基を導入する方法を提案している。しかし、表面保護被膜の主成分はオリゴウレタン（PFPE含有ウレタン架橋物）であり、硬さの要求される用途には不適などの物性的な制限がある。この方法は、既存の付加重合性コーティング

剤に添加して保護皮膜を与えるものではない。

発明の概要

本発明の目的は、非フッ素系基材に馴染み易く、表面で膜が形成でき固定化できるPFPE誘導体を提供することにある。

本発明の他の目的は、基材表面に均一な皮膜、特に透明な皮膜が作成でき、製膜後に硬化する（例えば、単独重合あるいは共重合する）ことにより基材に固定化できるパーフルオロポリエーテル含有の表面改質剤を提供することにある。

本発明者は、パーフルオロポリエーテル（PFPE）誘導体が、分子内に非フッ素系材料に親和性を持ち、かつ付加重合する官能基を有すれば、非フッ素系の基材に馴染み易くなることで表面においてPFPE誘導体の膜が形成でき、製膜後に硬化する（例えば、重合）することにより固定化できることを見いだした。

PFPE誘導体が非フッ素系材料に親和性があるので、高価で、環境破壊（例えば、オゾン層破壊、地球温暖化）の恐れのあるフロン等のフッ素系溶剤を使用しなくてもすむ。本発明の組成物は、炭素-炭素二重結合を有しており、付加重合性を有する。

本発明は、

(A) ジイソシアネートを3量体化させたトリイソシアネート、および

(B) 少なくとも2種の活性水素含有化合物の組み合わせ

からなる炭素-炭素二重結合含有組成物であって、

成分(B)が、

(B-1) 少なくとも1つの活性水素を有するパーフルオロポリエーテル、および

(B-2) 活性水素と炭素-炭素二重結合を有するモノマー

を含んでなる組成物を提供する。

発明の詳細な説明

本発明においては、トリイソシアネート(A)と成分(B)とを反応させることによって、すなわち、トリイソシアネート(A)に存在するNCO基と成分

(B) に存在する活性水素を反応させることによって、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物を得ることができる。本発明の組成物は、炭素-炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物を含んでなることが好ましい。トリイソシアネート (A) に存在する NCO 基と成分 (B) に存在する活性水素の当量比は、1 : 少なくとも1、特に 1 : 1 であってよい。

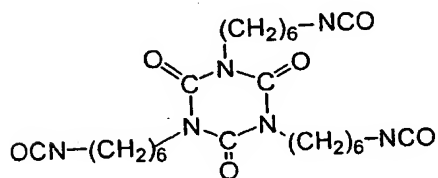
例えば、トリイソシアネート (A) に存在する NCO 基に、成分 (B-1) および成分 (B-2) に存在する活性水素を反応させることによって、炭素-炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物が得られる。トリイソシアネート (A) に、成分 (B-1) および (B-2) を同時に添加してもよいし、あるいは成分 (B-1) および (B-2) を順次反応させてもよい。トリイソシアネート (A) 1 モルに対して、成分 (B-1) の有する活性水素と成分 (B-2) の有する活性水素の総和が 3 モルであってよい。成分 (B-1) の量は、トリイソシアネート (A) 1 モルに対して、下限が 0.0001 モル、例えば 0.01 モル、特に 0.1 モルであり、上限が 2 モル、例えば 1.5 モル、特に 1.0 モルであってよい。成分 (B-1) の量は、トリイソシアネート (A) 1 モルに対して、例えば 0.0001 ~ 2 モル、特に 0.01 ~ 1.2 モルであってよい。成分 (B-2) の量は、トリイソシアネート (A) 1 モルに対して、下限が 1 モル、例えば 1.2 モル、特に 1.5 モル、上限が 2.5 モル、例えば 2.0 モル、特に 1.8 モルであってよい。成分 (B-2) の量は、トリイソシアネート (A) 1 モルに対して、例えば 1.0 ~ 2.5 モル、特に 1.2 ~ 2.0 モルであってよい。

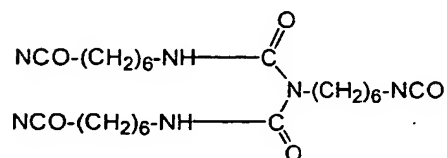
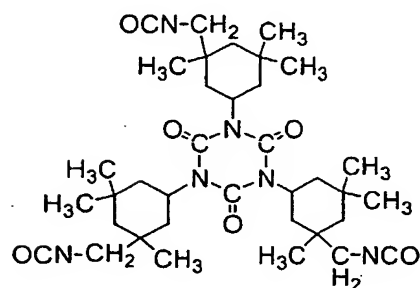
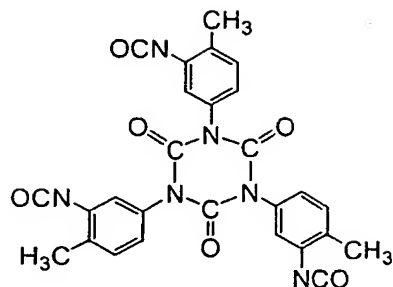
成分 (B) がさらに (B-3) 活性水素を有する化合物を含んでいてよい。少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物は、成分 (A) と、成分 (B-1)、(B-2) および (B-3) とを反応させることによって得られる。トリイソシアネート (A) に、成分 (B-1)、(B-2) および (B-3) を同時に添加してもよいし、あるいは成分 (B-1)、(B-2) および (B-3) を順次 (添加は記載の順序に限定されない。) 添加してもよい。

トリイソシアネート (A) に存在するNCO基に成分 (B-2) を1モル以上反応させ、残りのNCO基を成分(B-1)および成分 (B-3) と反応させることが好ましい。トリイソシアネート (A) 1モルに対して、成分 (B-1)、(B-2) および (B-3) が有する活性水素の総和が少なくとも3モル、特に3モルであることが好ましい。

本発明によれば、炭素-炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物を得るための原料 (すなわち、成分 (A) および (B)) ならびに炭素-炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物は、希釈剤 (例えば、溶媒あるいはアクリルモノマー) に均一分散させることができる。

トリイソシアネート (A) は、ジイソシアネートを三量体化して得られたトリイソシアネートである。トリイソシアネート (A) を得るために使用するジイソシアネートとしては、イソシアネート基が脂肪族的に結合したジイソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート；イソシアネート基が芳香族的に結合したジイソシアネート、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートが挙げられる。





5 成分 (B) は、

(B-1) 少なくとも1つの活性水素 (例えば、活性水酸基) を有するパーフルオロポリエーテル、

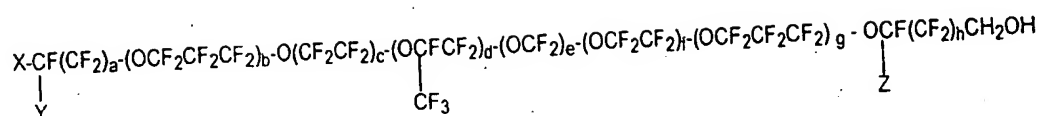
(B-2) 活性水素と炭素-炭素二重結合を有するモノマー、および

10 (B-3) 必要に応じて使用する、活性水素 (例えば、活性水酸基) を有する化合物

を含んでなる。活性水素は、活性水酸基などの活性水素含有基中に存在する。

パーフルオロポリエーテル (B-1) は、パーフルオロポリエーテル基に加えて、1つの分子末端に1つの水酸基を有するか、あるいは両末端のそれぞれに1つの水酸基を有する化合物である。

15 パーフルオロポリエーテル (B-1) は、一般式：



[式中、Xはフッ素原子または $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基、

YおよびZはフッ素原子またはトリフルオロメチル基、

aは1から16の整数、cは0から5の整数、b,d,e,f,gは0から200の整数、hは0から16の整数である。]

5 に示される化合物であることが好ましい。

活性水素と炭素-炭素二重結合を有するモノマー (B-2) は、活性水素、特に水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルおよびビニルモノマーであることが好ましい。モノマー (B-2) の例は次のとおりである。

10 ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、
アミノエチル (メタ) アクリレート

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_i-\text{COC}(\text{R})\text{C}=\text{CH}_2$ (R : H, CH_3 , $i=2\sim10$)、

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{R})\text{C}=\text{CH}_2$ (R : H, CH_3 ; 2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{R})\text{C}=\text{CH}_2$ (R : H, CH_3 ; 2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート)

15 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{R})\text{C}=\text{CH}_2$ (R : H, CH_3 ; 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート)

アリルアルコール、

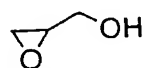
$\text{HO}(\text{CH}_2)_k\text{CH}=\text{CH}_2$ ($k=2\sim20$)、

20 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

スチリルフェノール。

活性水素を有する化合物 (B-3) は、パーフルオロポリエーテル基および炭素-炭素二重結合の両方を有せず、少なくとも1つの活性水素を有する化合物であることが好ましい。化合物 (B-3) の好ましい例は、次のとおりである。

25 炭素数1~16の直鎖状あるいは分枝鎖状炭化水素からなる1価のアルコール、



炭素数1から16の直鎖状あるいは分枝鎖状炭化水素からなる2級アミン、

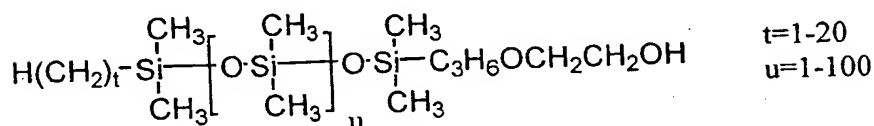
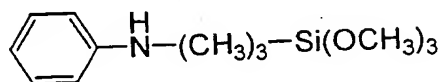
芳香族基を有する2級アミン、

R f アルコール； $Q(CF_2)_l(CH=CH)_m(CHI)_n(CH_2)_oOH$ (Qは水素原子、フッ素原子、 $(CF_3)_2CF$ -基であり、 l は1から10の整数、 m,n は0から1の整数、 o は1から10の整数)

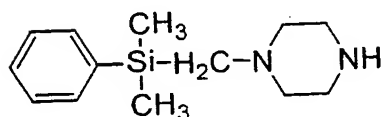
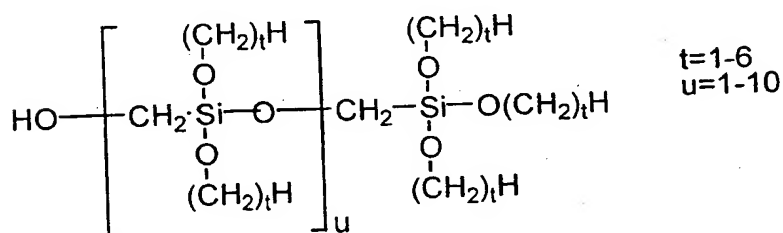
- 5 ポリアルキレングリコールモノエステル；例えば、 $R(OCH_2CH_2)_pOH$ 、 $R(OCH_2CH_2CH_2)_qOH$ (Rは炭素数1から16の直鎖状または分枝鎖状炭化水素あるいはアセチル基あるいはアルキルフェノキシ基であり、 p,q は1から20の整数)、

芳香族アルコール、

- 10 活性水素を持つシラン化合物、
 $(CH_3)_3Si(CH_2)_sOH$ (s は1から20の整数)、
 $[(CH_3)_3]_2NH$ 、

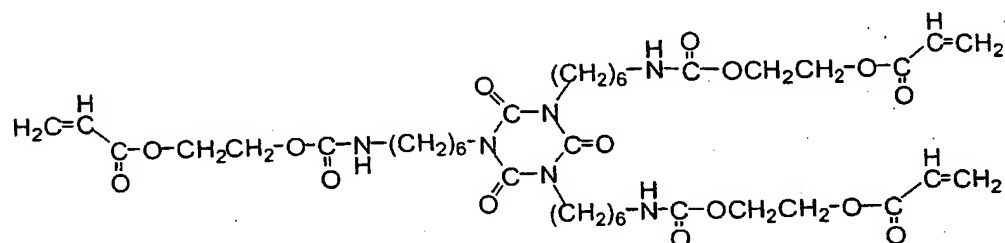
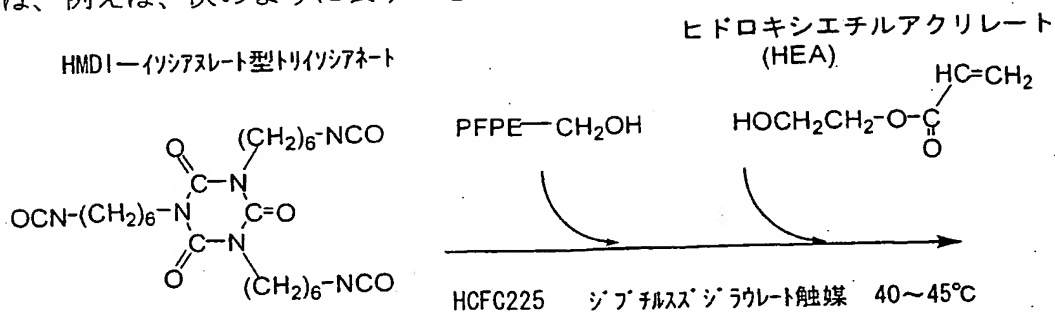


15



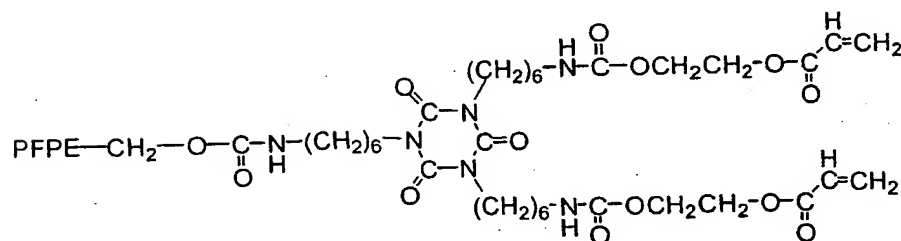
炭素-炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物を得る反応

は、例えば、次のように表すことができる。



(1)

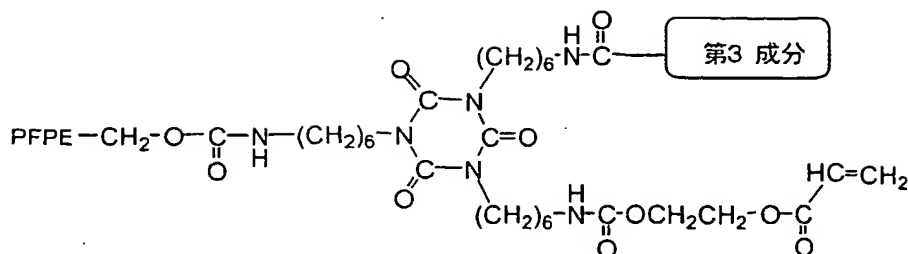
+



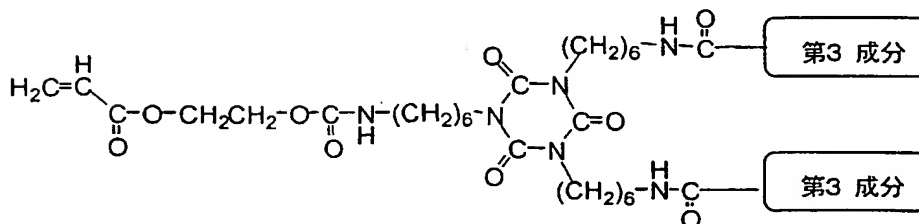
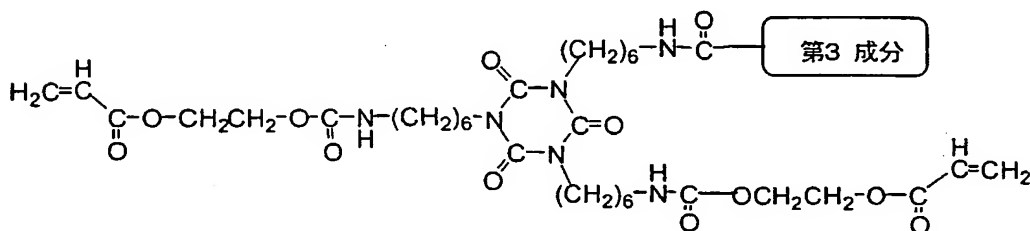
(2)

イソシアレート型PFPEカルタンアクリレート

第3成分（すなわち、成分（B-3））を使用して得られる、炭素-炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物の具体例は次のような化学式のものである。



- 炭素－炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物は、イソシアヌレート環からでている第1のイソシアネート基が成分（B－1）と反応し、第2のイソシアネート基が成分（B－2）に反応し、第3のイソシアネート基が成分（B－3）に反応している上記の化学式のような化合物であってよい。



- 炭素－炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物においては、イソシアヌレート環からでているそれぞれのイソシアネート基が、1分子の成分（B－1）、（B－2）または（B－3）とのみ反応しており、その反応した成分（B－1）、（B－2）および（B－3）が、他のいずれの化合物とも反応しておらず、末端を形成していることが好ましい。
- 炭素－炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物は、少なくとも1つのイソシアネート基に結合した1分子の成分（B－2）を有する化合物である。残りの2のイソシアネート基は、成分（B－1）、（B－2）および

(B-3) のいずれかと反応して、これらと結合してよい。

パーフルオロポリエーテル含有化合物は、残りの2のイソシアネート基に結合している成分(B-1)、(B-2)および(B-3)の種類が異なっている混合物の形態であることがある。

- 5 パーフルオロポリエーテル含有化合物の混合物において、成分(B-1)が結合していないパーフルオロポリエーテル含有化合物分子、1分子の成分(B-1)が結合したパーフルオロポリエーテル含有化合物分子、および/または2分子の成分(B-1)が結合したパーフルオロポリエーテル含有化合物分子が存在し得る。パーフルオロポリエーテル含有化合物の混合物において、1分子の成分
- 10 (B-1)が結合しているパーフルオロポリエーテル含有化合物の割合は、パーフルオロポリエーテル含有化合物全量1モルに対して、下限が0.0001モル、例えば0.01モル、特に0.1モルである。パーフルオロポリエーテル含有化合物の混合物において、2分子の成分(B-1)が結合しているパーフルオロポリエーテル含有化合物存在することがあり、その割合は、パーフルオロポリエー
- 15 テル含有化合物全量1モルに対して、上限が1モル、例えば0.8モル、特に0.5モルである。パーフルオロポリエーテル含有化合物の混合物において、2分子の成分(B-1)が結合しているパーフルオロポリエーテル含有化合物は存在しなくてもよい。

- 20 パーフルオロポリエーテル含有化合物の混合物において、成分(B-3)が結合していないパーフルオロポリエーテル含有化合物分子、1分子の成分(B-3)が結合したパーフルオロポリエーテル含有化合物分子、および/または2分子の成分(B-3)が結合したパーフルオロポリエーテル含有化合物分子が存在し得る。1分子の成分(B-3)が結合しているパーフルオロポリエーテル含有化合物の割合は、パーフルオロポリエーテル含有化合物全量1モルに対して、上
- 25 限が1モル、例えば0.8モル、特に0.5モルである。パーフルオロポリエーテル含有化合物の混合物において、2分子の成分(B-3)が結合しているパーフルオロポリエーテル含有化合物存在することがあり、その割合は、パーフルオロポリエーテル含有化合物全量1モルに対して、上限が0.8モル、例えば0.5モル、特に0.3モルである。

種々の非フッ素系物質に親和性の高いジイソシアネート（例えば、アルキルジイソシアネート）の3量体であるトリイソシアネート（A）、例えばHMDI-イソシアヌレート変性3量体に、末端に活性水素を持つパーフルオロポリエーテル（B-1）と、活性水素を有する付加重合性モノマー（B-2）、必要に応じて第三の活性水素を有する化合物（B-3）を反応させることによって、パーフルオロポリエーテルに非フッ素系物質に対する親和性を付与できる。

同一反応器内で、モノマー（B-2）の活性水素/PFPE（B-1）の活性水素/トリイソシアネート（A）のイソシアネート基=2/1/3（当量）で反応させると、化合物（2）単品が得られる。化合物（2）は、希釈剤、特にフッ素を含まない希釈剤に対して高い相溶性を有する。

さらに反応仕込み比を調整し、モノマー（B-2）の活性水素/PFPE（B-1）の活性水素 ≥ 2 （当量比）で、トリイソシアネートのNCO基をすべて修飾すると、非フッ素系の化合物（1）とPFPEを持つフッ素系化合物（2）の複数成分の混合物が同一反応器内に生成することになる。この混合物は、さらに乳化性を高めた付加重合性組成物である。非フッ素系化合物（1）はフッ素を含有せずかつ化合物（2）と類似構造であるので、フッ素系化合物（2）を非フッ素系のコーティング剤に可溶化させる役割と多官能アクリレート架橋剤の役割をあわせもつ。

本発明によれば、

（a）イソシアヌレート骨格を持つウレタンアクリレート構造を加えることで相溶性が格段に向上したPFPEを含む処理剤が得られ、

（b）ワンポット中でトリイソシアネートに反応させる活性水素を持つ化合物の組成比を制御することによって化合物（1）と化合物（2）の混合物を簡便に製造することができ、

（c）混合物にすることで格段に非フッ素系化合物への溶解性を向上させることができる。

化合物（2）が存在し化合物（1）が存在しない組成物は、或る程度の溶解性を有するが、化合物（2）と化合物（1）の混合物にすることがより溶解性が向上する。

これにより例えば、化合物（２）の単品は数種の単官能希釈性アクリレートに分散できるようになり、希釈性モノマー共存下、ハードコート剤に用いられる高架橋性の多官能アクリレートに均一分散できるようになり、均一な膜が作成できるようになる。

- 5 さらに仕込み比を調整しワンポットで得られた化合物（１）と化合物（２）の混合物は非フッ素系の多官能性アクリレートとともに相溶性であり、（希釈性アクリレートなしで）高架橋性の多官能アクリレートのみからなる混合溶液にも配合可能である。

- 10 本発明で得られる化合物は炭素－炭素二重結合を有するので、熱または光重合によりコーティングモノマーと共重合され表面コーティング膜中に強く固定される。

- 15 表面保護膜として用いるにはある程度の硬度が要求されるので、硬度を上げるために架橋密度が高い多官能モノマーが主成分として用いられることが好ましい。このため、炭素－炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物は、多官能モノマーに相溶する事が好ましい。

- 20 上記の修飾によりポリフルオロポリエーテル(PFPE)を、たとえば（ハード）コーティング剤を構成するアクリルのような付加重合性モノマー組成物へ配合することが可能となり、樹脂、さらに金属、ガラス等も含め、使用することができる。PFPEの表面特性を有したコーティング剤ができる。本発明のコーティング剤は、硬い皮膜を形成するのに使用できるが、共重合させるモノマーに応じて、柔軟な皮膜も形成できる。

- 25 本発明においてNCO基と水酸基の反応を利用するために、水酸基を持つPFPEと水酸基を持つアクリレートを逐次あるいは混合しておいた物を一度にHMDI－イソシアネート変性体（トリイソシアネート）と反応する事により、反応器から取り出すことなく合成できる。すなわち、ワンポット合成が行なえる。

トリイソシアネート１モルに対し、総量３モル反応させるHEAと水酸基をもつPFPEについてHEA（水酸基を持つアクリレート）／水酸基を持つPFPEの比をコントロールすることで化合物（１）と化合物（２）の組成比を変えることができ炭化水素系材料への溶解度とPFPEの含有量を目的に応じて制御できる。し

かも、目的の化合物をワンポットで製造できる。例えば、 $\text{HEA}/\text{PFPE} = 2/1$ (モル比) の時、上記の図の化合物 (2) が 100% で得られ、 $\text{HEA}/\text{PFPE} = 8/1$ (モル比) の時、化合物 (1) / 化合物 (2) = $2/1$ (モル比) が得られる。

- 5 ワンポット合成の利点は、生産性が良いことである。重合性化合物を最終生成物まで熱履歴少なく、途中で重合させずに、取り扱える。

後混合 (化合物 (1) と化合物 (2) を各々別に作っておいて後で混ぜる) によって組成物を作るより良く混ざった組成物ができる。したがって、他のコーティング用モノマーによりよく相溶できる。

- 10 溶解性や重合皮膜の目標物性にあわせて組成物における化合物の組成を任意に変えることができ種々の目的のコーティング剤へ相溶化させる事ができる。たとえば PFPE 化合物の分子量を例えば、500 ~ 10000 に調整することによって、相溶性を向上させることができる。溶解性の乏しいコーティング剤を併用しても、本発明の組成物を相溶化させることができる。相溶性を向上させるには、
- 15 成分 (B-2) / 成分 (B-1) (例えば、 HEA/PFPE) の当量比 (すなわち、活性水素に関する当量比) を大きくする、 $2/1$ 以上、例えば、 $2/1 \sim 20,000/1$ にすることが好ましい。

- 本発明の化合物は、一分子に三つある NCO 基のうち少なくとも一つの NCO 基が炭素-炭素二重結合に接続している化合物である。したがって、トリイソシアネート (A) 1 分子に反応させる成分 (B-2) (例えば、活性水素を有するアクリレート) が少なくとも 1 モル以上である。残りの NCO 基に、成分 (B-1) (すなわち、PFPE 含有アルコール) と第三成分 (例えば、成分 (B-3)) を結合させる。
- 20 本発明の化合物は、トリイソシアネート 1 モルの 3 つの NCO 基の内の少なくとも一つの NCO 基に PFPE 含有アルコール (B-1) が反応していて、成分 (B-2) (例えば、水酸基を有するアクリレート) が 1 モル以上、残りが機能的第三成分 (例えば可溶性を付与する為に長鎖アルキルのアルコール、硬さを上げるためにシリコン化合物) である化合物であってもよい。

- 25 本発明の炭素-炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物

(すなわち、PFPE含有モノマー)は、1つまたは2つの水酸基を有してよい。2つの水酸基を有する場合には、パーフルオロポリエーテル化合物分子の両方の末端にそれぞれ1つの水酸基を有する。

成分(B-1)がモノオールタイプである場合に、PFPEモノマーの製造は、成分(B-1)、(B-2)および(B-3)を含む原料を同一反応容器内に逐次あるいは混合物として一度に投入しトリイソシアネートに反応させることによって行なえる。成分(B-1)がジオールタイプである場合に、PFPEモノマーの製造は、最初に活性水素と炭素-炭素二重結合を有するモノマー(B-2)と活性水素を有する化合物(B-3) (すなわち、第3成分)の混合物をトリイソシアネート1モルに対して2モル反応させた後、残ったNCO残基1モルに0.5モルのPFPE両末端ジオール(すなわち、ジオールタイプの成分(B-1))を反応させるという逐次反応によって行なうことが好ましい。

本発明の組成物を非極性溶媒(例えば、炭素数4~20の脂肪族または芳香族炭化水素)により沈殿させ高沸点反応溶媒を除き、次いで、沈殿にアセトンと重合禁止剤を添加し、炭素-炭素二重結合およびパーフルオロポリエーテル基を有する化合物の溶液として反応器から取り出すことによって、炭素-炭素二重結合およびパーフルオロポリエーテル基を有する化合物を精製することができる。

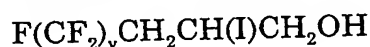
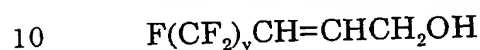
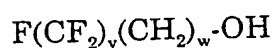
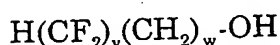
本発明の組成物、特に炭素-炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物(すなわち、PFPEモノマー)を含んでなる組成物は、希釈剤(特に、種々の溶媒や種々の重合性コーティング剤モノマー(すなわち、炭素-炭素二重結合を有するモノマー))に高濃度で相溶化することができ、膜形成が容易であり、製膜後に適当な方法で、PFPEモノマーの単独重合あるいはPFPEモノマーと重合性コーティング剤モノマーとの共重合を行なうことができる。希釈剤は、一般に、非フッ素化合物であるが、含フッ素化合物であってもよい。

溶媒および/または重合性コーティング剤モノマー(炭素-炭素二重結合を有するモノマー)は、本発明の組成物を基材に塗布する前に、必要に応じて、本発明の組成物に添加する。

溶媒は、非フッ素溶媒(特に、炭化水素系溶媒)または含フッ素溶媒である。非フッ素溶媒の例は、ケトン(例えば、メチルエチルケトン、アセトン)、アル

5 コール（例えば、エタノール、プロパノールなどの一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどの多価アルコール（特に、2～4価のアルコール））、エステル（例えば、酢酸エチル）、エーテル（例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート）である。含フッ素溶媒の例は、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル、ジトリフルオロメチルベンゼンなどである。

含フッ素アルコールの例としては、



[Vは1～8の整数、wは1～8の整数]

が挙げられる。

15 含フッ素エーテルは、 $\text{R}^{21}\text{-O-R}^{22}$ (R^{21} および R^{22} は、フッ素を含んでも含まなくても良い炭素数1～10までの直鎖あるいは分枝鎖のアルキル基であり、 R^{21} および R^{22} の少なくとも一方がフッ素原子を含む。)で示される化合物であってよい。含フッ素エーテルの例は、ハイドロフルオロアルキルエーテルである。含フッ素エーテルの市販品としては、例えば3M社製のHFE-7100およびHFE-7200が挙げられる。

20 ジトリフルオロメチルベンゼンは、o-、m-、p-各々異性体の単量体もしくは混合物)などであってよい。

25 重合性コーティング剤モノマーは、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する化合物である。重合性コーティング剤モノマーは、例えば、(メタ)アクリル酸エステルなどのアクリル系モノマー；ビニルアルコール、酢酸ビニル、ビニルエーテル（例えば、 C_{1-12} アルキルビニルエーテル）などのビニルモノマーであってよい。重合性コーティング剤モノマーは、(メタ)アクリル酸エステル、例えば、少なくとも1つの水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルであってよい。(メタ)アクリル酸エステルは、例えば、2～5価アルコール（例えば、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ アルキレンジオールのようなジオール）と(メタ)アクリル酸とのエ

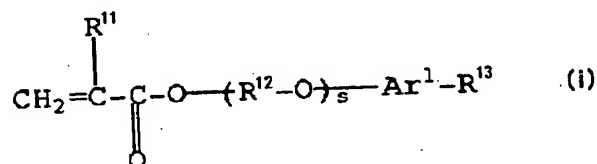
ステル化によって得られる化合物であってよい。

重合性コーティング剤モノマーは、含フッ素化合物または非フッ素化合物である。重合性コーティング剤モノマーは、含ケイ素化合物または非ケイ素化合物である。

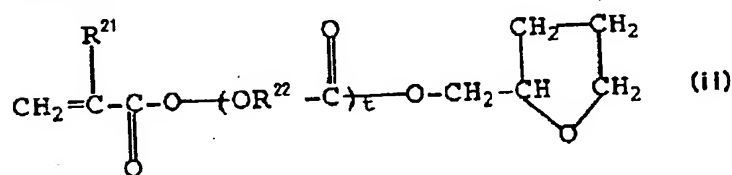
- 5 重合性コーティング剤モノマーは、1つの炭素—炭素二重結合を有する単官能性モノマー、または2つ以上の炭素—炭素二重結合を有する多官能性モノマーであってよい。

- 重合性コーティング剤モノマーは単官能性モノマーであってよい。単官能性モノマーとしては、例えば、アクリルアミド、7-アミノ-3,7-ジメチルオク
10 チル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリ
15 ロイルモルフォリン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペン
20 テニル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドテトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリ
25 ブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-トリブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタブロモフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレ
ングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチ

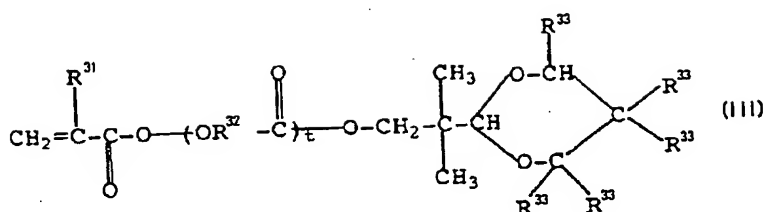
- ルトリエチレンジグリコール (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルポリオキシ (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェニルオキシエチル (メタ) アクリレート、フェニルオキシエチルオキシエチル (メタ) アクリレート、トリシクロデカンモノ (メタ) アクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸、2-メタクリロイロキシエチルヒキサヒドロフタル酸、エトキシジエチレンジグリコールアクリレート、メトキシトリエレンジグリコールアクリレート、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、および下記式 (i) ~ (iii) :



- [ここで、 R^{11} は水素原子またはメチル基を表わし、 R^{12} は炭素数2~6、好ましくは2~4のアルキレン基であり、 R^{13} は水素原子または炭素数1~12、好ましくは1~9のアルキル基であり、 Ar^1 はフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等の2価の芳香族基であり、 s は0~12、好ましくは1~8の数である。]



- [ここで、 R^{21} は水素原子またはメチル基を表し、 R^{22} は炭素原子数2~8、好ましくは2~5のアルキレン基であり、 t は1~8、好ましくは1~4の数である。]

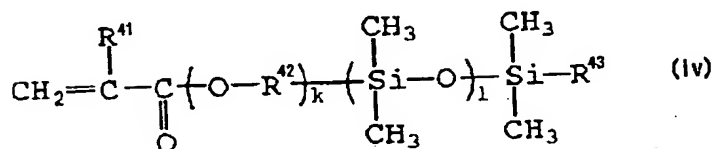


[ここで、 R^{31} は水素原子またはメチル基を表し、 R^{32} は炭素原子数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基であり、 R^{33} は水素原子またはメチル基を表わし、 t は1～8、好ましくは1～4の数である、但し、それぞれの R^{33} は同一でも異なっているもよい。]

で表される化合物等の(メタ)アクリロイル基含有モノマーを挙げることができる。

フッ素原子を有する単官能性モノマーの例は、トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、パーフルオロオクチルブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレートである。

ケイ素原子を有する単官能性モノマーの例は、
式 (iv) :

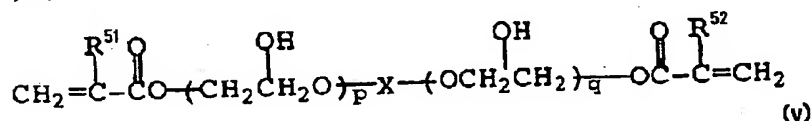


[R^{41} は水素原子またはメチル基であり、 R^{42} は炭素数1～10の分岐もしくは直鎖のアルキレン基であり、 R^{43} は炭素数1～10の分岐もしくは直鎖のアルキル基であり、 k は1～10であり、 l は1～200である。]

で表される末端反応性のポリジメチルシロキサンである。

重合性コーティング剤モノマーは多官能性モノマーであってよい。多官能性モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、ト

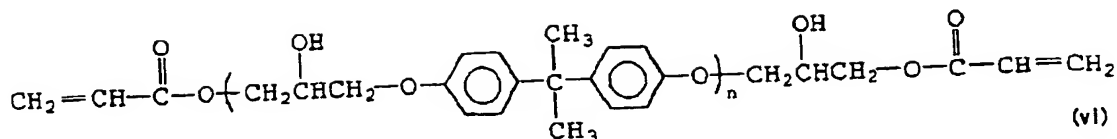
- リメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ
 (メタ) アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレ
 ート、PO変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリプロピ
 レングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) ア
 5 クリレート、1,4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサン
 ジオールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレ
 ート、ポリエステルジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メ
 タ) アクリレート、トリス [(メタ) アクリロキシエチル] イソシアヌレート、
 トリシクロデカンジメチロールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパ
 10 ントリプロポキシトリ (メタ) アクリレート、グリセリントリプロポキシトリ
 (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メ
 タ) アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ (メタ) アクリレート、ペ
 ンタエリスリトールトリ又はテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリト
 ールペンタ及びヘキサ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ
 15 (メタ) アクリレート、ポリエステル (メタ) アクリレート、1,10-デカン
 ジオールジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジア
 クリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクレート、ジ
 メチロールトリシクロデカンジアクリレート、および下記式 (v) :



- 20 [ここで、 R^{51} および R^{52} は水素原子またはメチル基を表わし、Xは炭素数2～
 6、好ましくは2～4のアルキレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチ
 レン基等の2価の基であり、p、qは、それぞれ独立に1～10、好ましくは1
 ～5の数である。]

- で表される化合物等の (メタ) アクリロイル基含有モノマー等の (メタ) アクリ
 25 ロイル基含有モノマーを挙げることができる。

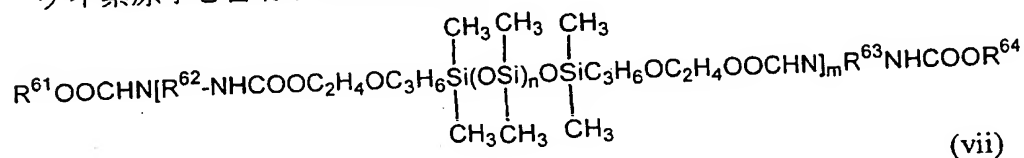
フッ素原子およびケイ素原子を含有しない多官能性モノマーの1つの具体例は、
 式 (vi) :



[nは1～3の数である。]

で表されるビスフェノールAジグリシジルエーテル重合体のアクリル酸エステルである。

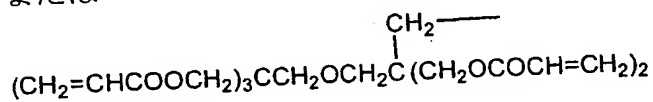
- 5 ケイ素原子を含有する多官能性モノマーの例は、一般式 (vii) :



[式中、mは1～10の数を示し、nは6～36の数を示し、 R^{61} および R^{64} は、少なくとも2つのアクリレート基 ($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$)を有する基、 R^{62} および R^{63} は二価の有機基を示す。]

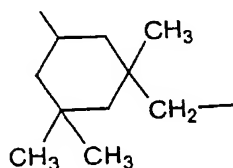
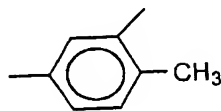
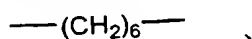
- 10 で示されるジメチルシロキサン化合物である。

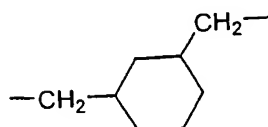
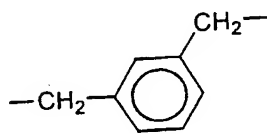
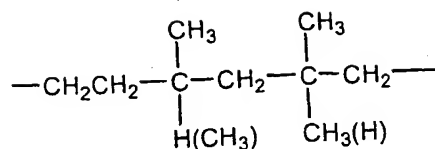
式中、 R^{61} および R^{64} は、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2)_3\text{CCH}_2-$
 または



であってよく、

R^{62} および R^{63} は、





であってよい。

5 重合性コーティング剤モノマーは、エポキシ（メタ）アクリレートまたはウレタン（メタ）アクリレートであってもよい。エポキシ（メタ）アクリレートまたはウレタン（メタ）アクリレートは、1つまたは2つ以上のアクリル基を有する。

10 エポキシ（メタ）アクリレートは、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応物である。ここで使用されるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェニルジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、脂肪族又は脂環状オレフィンのエポキシ化物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ロジン等があげられる。

15 ウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、ポリオール化合物（a）と有機ポリイソシアネート（b）と水酸基含有（メタ）アクリレート（c）との反応物であってよい。

20 ウレタン（メタ）アクリレートを生成するポリオール化合物（a）としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4-ジメチロールベンゼン、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ポリプロピレングリコール、

ポリテトラメチレングリコール等のジオール類、これらジオール類とコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、ダイマー酸等の二塩基酸又はこれらの酸無水物類との反応物であるポリエステルポリオール類、前記ジオール類と前記二塩基酸又はこれらの酸無水物類と ϵ -カプロラクトンとの反応物であるポリカプロラクトンポリオール類、ポリカーボネートポリオール類等を挙げることができる。

ウレタン（メタ）アクリレートを生成する有機ポリイソシアネート（b）としては、例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2', 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

ウレタン（メタ）アクリレートを生成する水酸基含有（メタ）アクリレート（c）としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと ϵ -カプロラクトンの反応物、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

本発明の組成物を合成する際に、組成を調整し水酸基を持つPFPE基の含有率を減じたり、活性水素基を有する化合物（B-3）を目的に応じて反応させることにより、様々な媒体と親和することができる組成物が得られるため、ここに挙げられる溶媒および／または重合性コーティング剤モノマーの例に限られるわけではない。

本発明の組成物（特に、炭素-炭素二重結合を有するパーフルオロポリエーテル含有化合物（すなわち、PFPEモノマー））と希釈剤の重量比は、1:100, 000~1:1、例えば1:10, 000~1:1、特に1:100~1:1であってよい。

本発明の組成物は、表面処理剤として有用である。表面処理される基材として

は、樹脂（特に、非フッ素樹脂）、金属、ガラスなどが挙げられる。本発明の組成物、特にPFPEモノマーは、重合させる前に基材表面に塗布してもよいし、あるいは重合させた後に基材表面に塗布してもよい。本発明の組成物を重合させることによって、パーフルオロポリエーテルを含有する重合物が得られる。重合物は、本発明の炭素-炭素二重結合含有組成物と、炭素-炭素二重結合を有するモノマーとを重合して得られるものであってもよい。

本発明の組成物をコーティング液として使用できる。コーティング液は、

(1) 炭素-炭素二重結合含有組成物、または重合物と (2) 含フッ素アルコール、含フッ素エーテルまたはジトリフルオロメチルベンゼンを含んでなつてよい。

本発明の組成物を物品の表面に塗布した後に、重合することによって、表面にパーフルオロポリエーテル皮膜を有する物品が得られる。

表面防汚性、膨潤性を必要とする物品（特に、光学材料）にさまざま使用できる。物品の例としては、PDP、LCDなどディスプレイの前面保護板、反射防止板、偏光板、アンチグレア板、携帯電話、携帯情報端末などの機器、タッチパネルシート、DVDディスク、CD-R、MOなどの光ディスク、メガネレンズ、光ファイバーなどが挙げられる。

光ディスクなどの光学材料は、炭素-炭素二重結合含有組成物中、または炭素-炭素二重結合含有組成物からなる重合物中、炭素-炭素二重結合含有組成物および炭素-炭素二重結合含有モノマーの重合物中のパーフルオロポリエーテル（PFPE）含有量が0.01重量%～10重量%となるように添加されて形成された皮膜により表面コーティングされていることが好ましい。0.01重量%～10重量%では、PFPE添加の特長的な物性（防汚等）が現われ、表面硬度が高く、かつ透過率が高い。

発明の好ましい態様

以下に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

パーフルオロポリエーテルウレタンアクリレート組成物 (1) の50wt% HCFC 225 溶液の調製

滴下ロート、コンデンサー、温度計、攪拌装置を装着した1 Lの3口フラスコにSUMIDUR N3300 (ヘキサメチレンジイソシアナートの環状3量体、住友バイエルウレタン社製、NCO基含有率21.9%) 57 gをHCFC 225 165 gに溶解させ、ジブチルスズジラウレート (和光純薬社製一級試薬) 0.4 g、を加え、空气中室温で、攪拌しながら4.5時間かけてDEMNUM (CF₃CF₂O-(CF₂CF₂CF₂O)_{10.9}-CF₂CF₂CH₂OH、純度86.9%と¹⁹F-NMR、¹H-NMRから同定されるPFPEモノアルコール、ダイキン工業社製) 244 gをHCFC 225 160 gに溶かした溶液を滴下し、室温で6時間攪拌した。40~45℃に加温し、ヒドロキシエチルアクリレート24.4 gを10分で滴下し3時間攪拌した。IRによってNCOの吸収が完全に消失を確認し (生成物の¹⁹F-NMRからも-CF₃-CH₂OHの消失が確認された。)、パーフルオロポリエーテルウレタンアクリレート組成物 (1) の50 wt % HCFC 225 溶液を得た。

実施例 2

パーフルオロポリエーテルウレタンアクリレート組成物 (2) の50 wt % HCFC 225 溶液の調製

滴下ロート、コンデンサー、温度計、攪拌装置を装着した2 Lの3口フラスコにSUMIDUR N3300 (ヘキサメチレンジイソシアナートの環状3量体、住友バイエルウレタン社製、NCO基含有率21.9%) 144 gをHCFC 225 200 gに溶解させ、ジブチルスズジラウレート (和光純薬社製一級試薬) 0.2 g、を加え、空气中室温で、攪拌しながら4.5時間かけてDEMNUM (CF₃CF₂O-(CF₂CF₂CF₂O)_{10.9}-CF₂CF₂CH₂OH、¹⁹F-NMR、¹H-NMRから同定されるPFPEモノアルコール、ダイキン工業社製) 202 gをHCFC 225 300 gに溶かした溶液を滴下し、室温で6時間攪拌した。30~40℃に加温し、ヒドロキシエチルアクリレート96 gを30分で滴下し6時間攪拌した。IRによってNCOの吸収が完全に消失を確認し (生成物の¹⁹F-NMRからも-CF₃-CH₂OHの消失が確認された。)、パーフルオロポリエーテルウレタンアクリレート組成物 (2) の50 wt % HCFC 225 溶液を得た。

実施例 3

パーフルオロポリエーテルウレタンアクリレート組成物 (2) の単離

5 温度計、攪拌装置、減圧蒸留装置を装着した 1 L の 3 口丸底フラスコに実施例 2 で得られたパーフルオロポリエーテルウレタンアクリレート組成物 (2) の 50 wt % HCFC 225 溶液 400 g に室温でヘキサンを 200 g 加え 12 時間静置し沈殿させる。上層を分離し、p-tertブチルカテコールを 0.5 g、アセトン 500 g を加え攪拌しながら溶解させた。この溶液を 30~40℃ に加温しアセトンを減圧留去させ、パーフルオロポリエーテルウレタンアクリレート組成物 (2) 187 g を得た。

10

比較例 1

温度計、攪拌装置、減圧蒸留装置を装着した 1 L の 3 口丸底フラスコに実施例 2 で得られたパーフルオロポリエーテルウレタンアクリレート組成物 (2) の 50 wt % HCFC 225 溶液 500 g を 60℃ で HCFC 225 を減圧留去したところ、
15 フラスコ内に溶媒不溶のゲル状物質が得られた。

比較例 2

パーフルオロポリエーテルウレタンアクリレート組成物 (3)

20 滴下ロート、コンデンサー、温度計、攪拌装置を装着した 1 L の 3 口フラスコに、DEMNUM ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{10.9}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、純度 86.9% と ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR から同定される PFPE モノアルコール、ダイキン工業社製) 240 g を HCFC 225 240 g に 50~60℃ に加温攪拌した溶液にジブチルスズジラウレート (和光純薬社製 一級試薬) 0.2 g、を加えた。カレンズ MOI (メタクリロイルヒドロキシエチルイソシアネート、昭和電工社製)
25 19.2 g を、攪拌しながら 30 分かけて滴下し、50~60℃ で 6 時間攪拌した。IR によって NCO の吸収が完全に消失を確認し (生成物の ^{19}F -NMR から $-\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ の消失が確認された。)、パーフルオロポリエーテルウレタンアクリレート組成物 (3) の 50 wt % HCFC 225 溶液を得た。

応用例 1

パーフルオロポリエーテルウレタンアクリレート(PFPE)組成物 (1) ~

(3) の相溶性比較

5 実施例 1、実施例 3 および比較例 2 で得られた PFPE ウレタンアクリレート組成物 (1) ~ (3) を PFPE 含有量が 10 wt % になるように各種溶媒またはアクリレート (共栄社化学製) に添加し、攪拌あるいは、超音波洗浄機により分散させた。2 週間静置し分離しているかないかを目視にて観察した。

相溶性の評価基準は次のとおりである。

10 ○ : 2 週間後も均一分散液で、0.45 μ m の PTFE メンブランフィルターを通過する。

× : 2 層に分離し、フィルターを通らない。

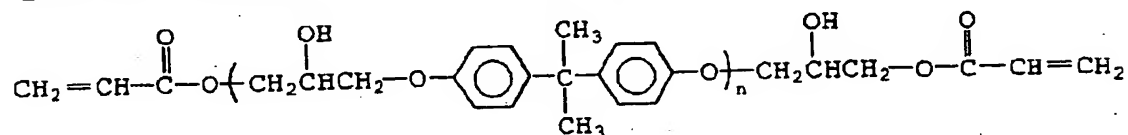
表 1

溶媒またはアクリレート	PFPEウレタンア クリレート組成 物 (1)	PFPEウレタンア クリレート組成 物 (2)	PFPEウレタンア クリレート組成 物 (3)
アセトン	×	○	×
酢酸エチル	×	○	×
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	○	○	×
メチルエチルケトン	×	○	×
HCFC-225	○	○	○
TFP	○	○	×
OFF	○	○	×
1,3-ジトリフルオロメチルベンゼン	○	○	○
ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート	○	○	×
2-ヒドロキシエチルアクリレート	○	○	×
メトキシジエチレングリコール	○	○	×
メトキシトリエチレングリコール	○	○	×
メトキシテトラエチレングリコール	○	○	×
テトラヒドロフルフリルアクリレート	○	○	×
2-ヒドロキシプロピルアクリレート	○	○	×
2-ヒドロキシブチルアクリレート	○	○	×
2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート	○	○	×
トリエチレングリコールジアクリレート	×	○	×
ビスフェノールAグリシジルエーテル重合体の アクリル酸エステル(I)	○	○	×
アクリル基含有ポリジメチルシロキサン(II)	×	○	×

TFP : 1H,1H,3H-テトラフルオロプロパノール

OFF : 1H,1H,5H-オクタフルオロペンタノール

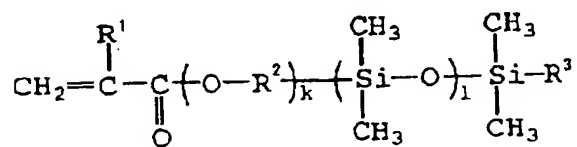
ビスフェノールAグリシジルエーテル重合体のアクリル酸エステル (I) :



5

[n = 1]

アクリル基含有ポリジメチルシロキサン (II) :



[R¹ : メチル基、R² : CH₂CH₂CH₂、R³ : C₄H₉、k : 1、l : 7 ~ 10]

(アズマックス株式会社製：MCR-M11、分子量800～1000)

比較例2で得られた化合物は、特開平10-72568号公報の実施例5および10に記載されている、末端に水酸基を持つPFPEのエチルイソシアネート・メタクリレート変性体に対応するが、種々の溶媒およびアクリレートに非相溶である。

応用例2

PFPEウレタンアクリレート組成物を添加したアクリルコーティングフィルムの製造

(ポリカーボネート上無溶媒スピンコート)

各種市販アクリレートの混合溶液に所定のPFPE重量部となるようにPFPEウレタンアクリレート組成物を混合した分散液100部に3重量部の1-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパンと添加して得た分散液を、0.45μmのPTFEメンブランフィルターを通過させた後スピンコーター(6000rpm)によりポリカーボネート(5cm×5cm三菱樹脂、ステラ)板上に薄膜化し、GSミニコンベア型UV照射装置ASE-20(2kW)2.0J/cm²にてUV硬化した。

硬化フィルムについて、接触角、転落角、鉛筆硬度を測定した。比較として、PFPEウレタンアクリレート組成物(1)単独硬化膜と市販UV硬化型ハードコート剤KCD-805(日本化薬社製)も同時に評価した。結果を表2～4に示す。

水およびジヨードメタンの静的接触角および水の転落角は、接触角計(協和界面化学社製、CA-DT)によりを評価した。鉛筆硬度は、JISK5400における鉛筆硬度試験に従い、鉛筆硬度計(安田精機製作所製)により加重1kgをかけた鉛筆により硬化被膜をひっかけ、傷が付く鉛筆の硬度の最低値を硬化被膜の硬度とした。

表 2

		Blanc.					単独重 合	単独 重合		KCD -805
PFPEウレタンア クリレート組成 物 (1)		0	6.7	3.3	1.3	0.7	100	0	0	
PFPEウレタンア クリレート組成 物 (3)		0	0	0	0	0	0	100	0.5	
2-ヒドロキシエチ ルアクリレート		33	31	32.7	32.7	33	0	0	33	
トリエチレングリ コールジアクリレート		33	31	31	33	33	0	0	33	
ジベンゾエリスリ トールヘキサアクリ レート		34	31.3	33	33	33.3	0	0	33.5	
PFPE含有 率 (w t %)		0	5	2.5	1.0	0.5	75	94	0.5	
相溶性		良	良	良	良	良			分離	
水	静的 接触 角	57.3	110.1	110.0	110.3	109.3	110.4	基板 からは じかれ 製膜 不可	均一 な 製膜 不可 (フィ ルター 不通 過)	69.3
	転落 角	6.4	24.1			26.0				6.0
ジ ョ ー ト メ タン	静的 接触 角	31.3	85.3	85.8	85.6	85.7	88.9			37.6
鉛筆硬度		B	B				≤ 6 B			H

表 3

PFPEウレタンアクリレート組成物 (1)	0.7	1.6	0	2.7	1.6	1.3
PFPEウレタンアクリレート組成物 (2)	0	0	2.7	0	0	0
トリエチレングリコールジメタクリレート	20	0	0	14	38.4	48.7
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	30	30	30	41.3	0	0
トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート (注)	20	40	40	0	60	50
2-ヒドロキシプロピルアクリレート	29.3	28.4	28.8	0	0	0
2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート	0	0	0	42	0	0
PFPE含有率 (wt %)	0.5	1.2	1.2	2.0	1.2	1.0
相溶性	良	良	良	良	分離	分離
鉛筆硬度	F	F	F	B	均一な製膜不可	

(注) 日立化成製FANCRYL F-731A

表 4

PFPEウレタンアクリレート組成物 (1)	0.8	0.8	0	0	0	0	0	0
PFPEウレタンアクリレート組成物 (2)	0	0	1.1	1.1	0.4	11.2	2.2	4.3
トリエチレングリコールジメタクリレート	50	40	40	30	30	30	30	30
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	49.2	59.2	58.9	58.9	69.6	58.8	67.8	66.7
PFPE含有率 (wt %)	0.6	0.6	0.5	0.5	0.2	5.0	1.0	2.0
相溶性	分離	分離	良	良	良	良	良	良
水との静的接触角	均一な製膜不可			109.9	110.0			
ジオートメタンとの静的接触角				85.5	85.4			
鉛筆硬度			F	H	H	F	F	F

PFPEウレタンアクリレート組成物を添加したアクリルコーティングフィルム
の製造（ポリカーボネート上TFP溶液ディップコート）

5 表5中所定のアクリレートを混合した分散液に、1-ヒドロキシ-2-メチル
-1-フェニルプロパン3wt%をTFPに溶解し100部とし、濾過した溶液
を調製。ポリカーボネート板（5×5cm、三菱樹脂、ステラ）の基板に対し
てスピンコート（1000rpm）でコーティングし、乾燥させた後紫外線を照射
し硬化し、硬化皮膜を得た。紫外線照射はコンベア型紫外線照射装置を使用し、
硬化に必要な照射光量は2.7J/cm²であった。

10 硬化皮膜について、接触角、鉛筆硬度、密着性、キムワイプ耐擦傷、マジック
拭き取り、耐溶剤性を測定した。結果を表5に示す。

接触角および鉛筆硬度の測定方法は、応用例2と同様であった。

密着性は、JISK5400に従い、硬化被膜に1mm間隔で縦横10本の基盤目状の
切り込みを入れ、その上にセロハンテープを密着した後剥離試験を実施した。

○：剥離がない。

15 ×：剥離がある。

キムワイプ耐擦傷は、何もしみ込ませない状態のキムワイプS-200（産業用ワ
イパー、株式会社クレシア製）で硬化被膜を擦り、外観を観察した。

○：外観変化なし

×：傷が付く。

20 油性インキ拭き取りは、油性インキペン（サクラペントッチ）にて、硬化被膜
表面に油性インキを塗り、乾燥後何もしみ込ませない状態のキムワイプS-200で
ふき取り、外観を観察した。

○：インキがふき取れ、表面に残らない。

×：インキがふき取れず、表面に残る。

25 耐溶剤性は、溶剤を浸したキムワイプS-200で硬化被膜を擦り、外観を観察した。

○：外観変化なし。

×：外観変化あり。白化する。

表 5

PFPEウレタンアクリレート組成物 (1)		0	0.3	0	0	0	0
PFPEウレタンアクリレート組成物 (2)		0	0	0.3	1.2	1.2	0.2
トリエチレングリコールジアクリレート		0	0	0	0	2.9	3.9
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート		0	0	0	2.9	2.9	5.9
トリメチロールプロパントリアクリレート		0	0	0	2.9	3	0
ヒドロキシエチルアクリレート		0	0	0	3	0	0
TFP		0	99.7	99.7	90	90	90
接触角	水	81°	110°	110°	109°	105°	106°
	n-ヘキサカン	測定不能	70°	70°	69°	68°	69°
鉛筆硬度 (荷重 1 k g)		B	B	B	≥B	B	B
密着性 (基盤目試験)		-	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
キムワイブ耐擦傷		-	×	×	○	○	○
油性インキ拭き取り		×	○	○	○	○	○
耐溶剤性 (注)	メタノール	×	×	×	○	○	○
	アセトン	×	×	×	×	×	×

TFP : 1H,1H,3H-テトラフルオロプロパノール

応用例 4

- 5 PFPEウレタンアクリレート組成物を添加したアクリルコーティングフィルム
の製造 (PMMA上アセトン溶液ディップコート)

10 トリエチレングリコールジアクリレート 33部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 33部、ヒドロキシエチルアクリレート 33部、PFPEウレタンアクリレート組成物 (2) 3部で構成されたアクリレート分散液 100部に対し、光開始剤 2-メチルー 2-モルフォリノ (4-チオメチルフェニル) プロパノール-1-オンを 1部加えたアクリレート分散液をアクリレート濃度 0.5% になるようにアセトンに溶解し、濾過した溶液を調製した。

5 × 5 cm の PMMA 基板 (三菱レイヨン製、アクリライト L (ハードコー

トなし) アクリライトMR (ハードコート付き)) を数秒浸け、すみやかに引き上げアセトンを蒸発させコーティングした。60℃で1～2時間キュア後、紫外線照射により硬化し、硬化皮膜を得た。紫外線照射はコンベア型紫外線照射装置を使用し、硬化に必要な照射光量は 1.8 J/cm^2 であった。

- 5 硬化皮膜について、接触角、鉛筆硬度、密着性、全光線透過率、ヘイズ、耐溶剤性を測定した。結果を表6に示す。

接触角、鉛筆硬度、密着性、耐溶剤性の測定方法は、応用例3と同様であった。

全光線透過率は、HITACHI製U-3310型分光光度計、ヘイズは、東洋精機製作所製DIRECT READING HAZE METERにて測定した。

10

表6

PMMA板		ハードコートなし基板		ハードコート付基板	
		コーティング前	コーティング後	コーティング前	コーティング後
接 触 角	水	72～77°	108～110°	74～75°	103～109°
	n-ヘキサデカン	測定不能	64～68°	測定不能	64～66°
鉛筆硬度(荷重1kg)		4H	4H	5H	6H
密着性(基盤目試験)		-	100/100	-	100/100
全光線透過率(%)		92.6 UV照射後91.5	91.7	92.0 UV照射後90.8	90.5
ヘイズ(%)		0.4 UV照射後0.5	0.2	0.4 UV照射後0.3	0.7
耐溶剤 性 (注)	メタノール	変化なし	厚膜では変化なし 薄膜では傷が付く	変化なし	変化なし
	アセトン	白濁	白濁	変化なし	変化なし

(注) 溶剤を浸したキムワイプで擦り、外観を観察。

発明の効果

- 15 本発明の組成物は、希釈剤（特に、非フッ素希釈剤）との相溶性が格段に向上しており、多種の基材の上に撥水、撥油、防汚、潤滑性の強固な皮膜を形成できる。

請求の範囲

1. (A) ジイソシアネートを3量体化させたトリイソシアネート、および
(B) 少なくとも2種の活性水素含有化合物の組み合わせ
5 からなる炭素-炭素二重結合含有組成物であって、
成分(B)が、

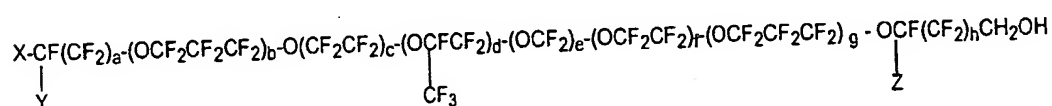
(B-1) 少なくとも1つの活性水素を有するパーフルオロポリエーテル、および

- (B-2) 活性水素と炭素-炭素二重結合を有するモノマー
10 を含んでなる組成物。

2. パーフルオロポリエーテル(B-1)が、1つの分子末端に1つの水酸基
を有するか、あるいは両末端のそれぞれに1つの水酸基を有する化合物である請
求項1に記載の組成物。

3. パーフルオロポリエーテル(B-1)が、一般式：

15



[式中、Xはフッ素原子または-CH₂OH基、

YおよびZはフッ素原子またはトリフルオロメチル基、

aは1から16の整数、cは0から5の整数、b,d,e,f,gは0から200の整数、h
は0から16の整数である。]

- 20 に示される請求項1に記載の組成物。

4. トリイソシアネート(A)に存在するNCO基に成分(B-1)を反応さ
せ、残りのNCO基を成分(B-2)と反応させている請求項1に記載の組成物。

5. トリイソシアネート(A)1モルに対して、成分(B-1)の有する活性
水素と成分(B-2)の有する活性水素の総和が3モルであり、成分(B-1)
25 の有する活性水素/成分(B-2)の有する活性水素とのモル比が1/2以下で
ある請求項4に記載の組成物。

6. 成分(B)がさらに(B-3)活性水素を有する化合物を含む請求項1に
記載の組成物。

7. トリイソシアネート (A) に存在するNCO基に成分 (B-1) を反応させ、残りのNCO基を成分 (B-2) および成分 (B-3) と反応させている請求項 6 に記載の組成物。

5 8. トリイソシアネート (A) 1モルに対し、成分 (B-1) の有する活性水素と成分 (B-2) の有する活性水素と成分 (B-3) の有する活性水素の総和が 3モルである請求項 7 に記載の組成物。

9. 請求項 1 または請求項 6 に記載の炭素-炭素二重結合含有組成物を重合して得られるパーフルオロポリエーテルを含有する重合物。

10 10. 請求項 1 または請求項 6 に記載の炭素-炭素二重結合含有組成物と、炭素-炭素二重結合を有するモノマーとを重合して得られるパーフルオロポリエーテルを含有する重合物。

11. 請求項 9 または請求項 10 に記載の重合物が塗布されている物品。

12. 請求項 1 または請求項 6 に記載の炭素-炭素二重結合含有組成物を含んでなるコーティング液。

15 13. (1) 請求項 1 もしくは請求項 6 に記載の炭素-炭素二重結合含有組成物、または請求項 9 もしくは請求項 10 に記載の重合物と (2) 含フッ素アルコール、含フッ素エーテルまたはジトリフルオロメチルベンゼンを含んでなるコーティング液。

20 14. 請求項 11 または請求項 12 に記載のコーティング液を物品の表面に塗布した後、重合して得られる、表面にパーフルオロポリエーテル皮膜を有する物品。

25 15. 請求項 1 もしくは請求項 6 に記載の炭素-炭素二重結合含有組成物中または請求項 9 もしくは請求項 10 に記載の重合物中のパーフルオロポリエーテル含有量が 0.01 重量%~10 重量%となるように添加されて形成された皮膜により表面コーティングされた光学材料。

16. 請求項 1 に記載の組成物を非極性溶媒により沈殿させ高沸点反応溶媒を除き、次いで、沈殿にアセトンと重合禁止剤を添加し、炭素-炭素二重結合およびパーフルオロポリエーテル基を有する化合物の溶液として反応器から取り出すことからなる、炭素-炭素二重結合およびパーフルオロポリエーテル基を有する

化合物の精製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G18/67, 18/50, C09D175/04, G02B1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G18/00-18/87, C09D175/04-175/16, 18/50, G02B1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 1059319 A2 (Ausimont S.p.A), 13 December, 2000 (13.12.00), Claims; page 3, Par. No. [0008]; page 7, Par. Nos. [0025], [0027] & JP 2001-19736 A	1-9, 11, 12, 14 10, 13, 15, 16
A	JP 10-197731 A (Lucent Technologies Inc.), 31 July, 1998 (31.07.98), Claims & EP 851246 A1 & US 5822489 A	1-16
A	JP 10-72568 A (Ausimont S.p.A.), 17 March, 1998 (17.03.98), Claims & EP 812891 A2 & US 6071564 A	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 August, 2002 (15.08.02)Date of mailing of the international search report
27 August, 2002 (27.08.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

BEST AVAILABLE COPY

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/67、18/50、C09D175/04、G02B1/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/00-18/87、C09D175/04-175/16、G02B1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP 1059319 A2 (Ausimont S.p.A) 2000.12.13 Claims, 第3頁段落8、第7頁段落25、段落27 & JP 2001-19736 A	1-9, 11, 12, 14 10, 13, 15, 16
A	JP 10-197731 A (ルーセント テクノロジーズ インコーポレイテッド) 1998.07.31 特許請求の範囲 & EP 851246 A1 & US 5822489 A	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.08.02

国際調査報告の発送日

27.08.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区段が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

4 J

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 10-72568 A (オーシモント エス ピー エー) 1998. 03. 17 特許請求の範囲 & EP 812891 A2 & US 6071564 A	1-16